

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-93591

(P2001-93591A)

(43)公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 14/00

H 01 L 31/04

識別記号

F I

テ-マコード*(参考)

H 01 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 01 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁)

(21)出願番号

特願平11-274000

(22)出願日

平成11年9月28日(1999.9.28)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 角野 裕康

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 銀子柴 智

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100083161

弁理士 外川 英明

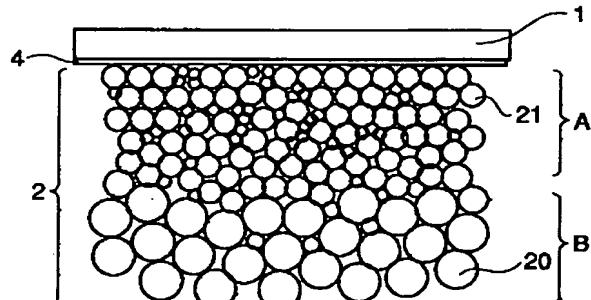
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換素子

(57)【要約】

【課題】色素増感型太陽電池などの光電変換素子において、n型酸化物半導体微粒子を電極として用いる場合、その内部での電荷担体の移動が妨げられ、結果として光電変換効率が低下するという問題があった。

【解決手段】透光性基板1に透明導電膜4を形成し、その上に微粒子からなるn型酸化物半導体電極2を形成し、隣接して電荷輸送層3を配置し、さらに対向電極5を持つ基板6を向き合わせて配置した色素増感型太陽電池セルに代表される光電変換素子において、上記n型酸化物半導体微粒子の平均粒径が、その層内部において透明導電膜層側に比べて電荷輸送層側の方が大きいことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明導電体層及びこの透明導電体層上に形成され微粒子を積層して形成されるn型酸化物半導体電極と、このn型酸化物半導体電極上に吸着された色素と、この色素と接する電荷輸送層と、この電荷輸送層と接する対向電極とを具備する光電変換素子において、前記透明導電体層近傍の前記微粒子の平均粒径に比べて前記電荷輸送層側の前記微粒子の平均粒径が大きいことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】前記透明導電体層近傍の前記微粒子の平均粒径が5~50nmであり、且つ前記電荷輸送層近傍の前記微粒子の平均粒径が30~500nmであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池などの光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の太陽電池セルとしては、単結晶あるいは多結晶のSiを用い、その中にp-nジャンクションを形成し、太陽光が照射された際にSi内部に生成する電子とホールをp-nジャンクション内部の電位勾配を利用して分離して外部に取り出し太陽電池として作動するものが現在利用されており、その効率向上が主な開発項目となっている。また、製造コスト削減も一方で重要な開発課題であり、a(アモルファス)-Siを用いた太陽電池の開発も進められている。しかしながらこれまでSi系の太陽電池では、高効率と低成本の両立が困難であった。

【0003】この問題を解決するために、新しい光化学太陽電池が考案されている。例えば特開平1-220380号公報もしくは特表平5-504023号公報の様なものが図1に示す様に開示されている。この光化学電池では、n型酸化物半導体3として比較的安価な材料である酸化チタン微粒子を用い、この表面に太陽光に対する光吸収特性を改良し可視域の波長の光吸収を可能とするための錯体色素(図示せず)を吸着させ、高効率で安価な太陽電池セルを製造することを可能とした色素増感型太陽電池セルである。ここで、1は透光性基板(基板1)、3は電解質、4は透明導電膜、5は対向電極、6は対向基板である。

【0004】この色素増感型太陽電池で使用するn型酸化物半導体3は、粒径が1μm以下、という非常に微細な酸化チタン粒子を比較的低温で焼結することによって得られる厚さ3~10μm程度のポーラス構造を持つ酸化チタン薄膜に、その比表面積が大きいことを利用して太陽光の可視域の波長の光を吸収しうる錯体色素を多く吸着させ、これに液体の電解質層を隣接して設け、少なくとも一方が透明導電体薄膜からなる対向電極で挟み込むことにより形成されている。これによって、エネルギー

一変換効率5%以上でかつ製造コストがSi系太陽電池に比べて著しく低減された太陽電池の製造が可能となつた。

【0005】この新規の光化学太陽電池において、変換効率を向上させるポイントとしては太陽光をより多く吸収できるようになるべく多くの錯体色素を酸化チタンなどのn型酸化物半導体電極上に吸着させることである。その方法としては、(1)n型酸化物半導体電極の厚さを厚くする、(2)できるだけ細かい粒径のn型酸化物半導体微粒子を用いて比表面積を増大させる等が考えられる。しかしながら(1)では錯体色素の光吸収で生じた電子がn型酸化物半導体層中をその膜厚方向に伝達する際に非常に多くの粒界を横切ることになり、その際にホールとの再結合の確率が高まり、結果として外部に電流として取り出せる電子の数が減少し効率が低下してしまう。一方(2)のように粒径を小さくしてしまうと、n型酸化物半導体電極のポーラス構造中の空隙が著しく小さくなり、電荷輸送層中に含まれるイオンなどの拡散が制約されて効率低下につながる問題が生じていた。

【0006】上記のような理由から、色素吸着量を著しく増加させることは困難であり、結果として太陽光の照射強度がある程度以上増加しても色素で十分光を吸収することができず、結果として照射強度に対して出力が頭打ちになるという問題が生じていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の光増感型太陽電池は、色素の光吸収能に限界があるため、光照射強度が強くなるに従って出力が頭打ちになるという問題があり、エネルギー変換効率を向上できないと言う問題があった。

【0008】本発明は上記課題を鑑みてなされたものであり、錯体色素でより多くの光吸収をさせるとともに電荷輸送層中の電荷担体の拡散を容易にし、結果としてエネルギー変換効率を高めた光増感型太陽電池の提供を課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため請求項1の光電変換素子は、透明導電体層及びこの透明導電体層上に形成され微粒子を積層して形成されるn型酸化物半導体電極と、このn型酸化物半導体電極上に吸着された色素と、この色素と接する電荷輸送層と、この電荷輸送層と接する対向電極とを具備する光電変換素子において、前記透明導電体層近傍の前記微粒子の平均粒径に比べて前記電荷輸送層側の前記微粒子の平均粒径が大きいことを特徴とする。

【0010】請求項2の光電変換素子は、請求項1において、前記透明導電体層近傍の前記微粒子の平均粒径が5~50nmであり、且つ前記電荷輸送層近傍の前記微粒子の平均粒径が30~500nmであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の光電変換素子においては、n型酸化物半導体電極を形成する微粒子の粒径が、その電極内部において厚さ方向で特定の分布を持っており、透明導電体層側よりも電荷輸送層側においてその平均粒径が大きい分布であることを最大の特徴とする。本発明の光電変換素子においては、一般的に透明導電体層側から光を入射させ色素においてその光を吸収させるため、透明導電体層側では光を散乱させることなく入射させる必要があるためn型酸化物半導体微粒子の粒径はできる限り小さいことが望ましい。一方、電荷輸送層側においては、電荷担体であるイオンなどが色素近傍まで容易に拡散できるように、ポーラス体であるn型酸化物半導体電極内部の気孔径はできる限り大きいことが望ましい。これらを考慮し、発明者らは図2に示すような微粒子構造をもつn型酸化物半導体電極を形成することで効率が向上できることを見いだしたものである。ここで、Aは粒子径の比較的小さな粒子21の領域、Bは粒子径の比較的大きな粒子20の領域である。

【0012】また、その平均粒径の範囲も精密な検討の結果、透明導電体層側において5~50nm、電荷輸送層側においては50~200nmの範囲に制御することで特性が著しく向上できることを見いだした。透明導電体層側の平均粒径が5nm未満ではn型酸化物半導体電極を形成する際の熱処理の際に収縮率が著しく大きくなり、透明導電体層からの剥離の問題が生じやすい。一方平均粒径が50nmより大きいと比表面積が小さくなり色素吸着量が少なくなるために変換効率が低下してしまう問題が生じる。より好ましくは10~50nmである。電荷輸送層側の平均粒径が50nmより小さいと電荷担体であるイオンなどの拡散を促進する効果がなくなり、一方200nmより大きくなると低温での焼成では焼結が促進せず、色素から注入された電子の透明導電体層への伝達が阻害され効率が低下してしまう。より好ましくは50~120nmである。

【0013】また、透明導電体層側と電荷輸送層側で平均粒径は明確に異なっている必要はあるが、その中間は連続的に平均粒径が変化していることも、また不連続に平均粒径が変化していることも許容される。

【0014】n型酸化物半導体電極を形成する物質は電子伝導性で一般に公知の酸化物材料を利用することができ特に限定されないが、Ti、Nb、Sn、Zn、Ta等の遷移金属酸化物、あるいはSrTiO₃、BaTiO₃、CaTiO₃などのペロブスカイト系酸化物などを利用することが好適である。また、これらの酸化物にドーピングを施したもの、あるいは酸素欠損を含むものなども選択できる。特に酸化チタン(TiO₂)はその材料費が比較的安価であること、種々の粒径の材料を入手可能であること、特性が安定しており取り扱いが容易であること、結晶表面に水酸基を持っており色素吸着が強固に起こること、可視域に吸収が少なく増感色素の太陽光吸収の妨げにならないことなど

からもっとも有用な材料である。酸化チタンにおいてもアナターゼ相がもっとも好適である。

【0015】n型酸化物半導体電極の形成方法としては、市販の金属酸化物粉末を好適な溶媒とバインダー、界面活性剤等を用いてペースト化し、これを透明導電体層上にスクリーン印刷法など一般的な方法で所望の厚さ塗布し、乾燥後所定の温度、時間で熱処理を行い電極とする方法が適用可能である。また、原料として市販の金属酸化物粉末を用いる代わりにゾルゲル法などを用いて所望の微粒子を得て、これをペースト化して塗布する方法を用いることもできる。熱処理条件は、焼成後に得られるn型酸化物半導体電極の微構造を考慮して選択されるが、色素吸着サイトに有効な面積がその投影面積に対して20以上、より好ましくは100以上となるよう選択することが望ましい。

【0016】n型酸化物半導体電極内部において、透明導電体層側と電荷輸送層側で粒径が異なる構造を形成するためには、透明導電体層上にまず粒径の小さな粉末を原料としたペーストを所望の厚さ塗布し熱処理まで行い、次に粒径の大きな粉末を原料としたペーストをやはり所望の厚さ塗布して熱処理を行うことで形成可能である。このプロセスを複数回繰り返すことでn型酸化物半導体電極内部の微粒子の平均粒径を厚さ方向に連続的に変化させることも可能である。なお、原料として用いる粉末の粒径は、熱処理中の粒成長を考慮して所望の粒径分布よりも幾分小さい原料を選択することが望ましい。得られた電極内部の平均粒径の変化は、断面TEM観察などの手法を用いて確認することができる。

【0017】上記のようにして得られたn型酸化物半導体電極の比表面積をさらに増大させるためにフッ酸、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸などの無機酸中に浸漬する、あるいは必要ならばさらに加熱して電極をエッティングすることも許容される。

【0018】上記のような手法で得られた内部に平均粒径の分布を持つ酸化物半導体電極を利用して光電変換素子を作製するためには、図2の断面図に示すように透明導電膜4がついた透明基板1、上述のn型酸化物半導体電極、増感色素、電荷輸送層、対向電極を必要とする。

【0019】まず透明基板としては、ガラスや耐熱性の有機物などを用いることが可能であるが、微粒子を熱処理により焼結する必要があるため耐熱性の高いガラスなどを用いることが好適である。

【0020】透明導電体層としては、可視広域に光吸収の少ない導電性材料であれば特に限定されないが、耐熱性や導電特性などの観点からITO(In-Sn-O)やフッ素ドープされた酸化スズあるいはAlをドープした酸化亜鉛などの金属酸化物薄膜が望ましい。

【0021】増感色素は太陽光などの入射光を吸収して励起状態になり、その内部に電子とホールが生成するものならば特に限定されないが、太陽電池として利用する

場合には太陽光の波長分布と近い吸収特性を有する材料が望ましく、またn型酸化物半導体電極に電子を効率よく注入するためには、増感色素のLUMO準位のエネルギー位置がn型酸化物半導体の伝導体のそれよりも同じかそれ以上であることが望ましい。ルテニウムートリス、ルテニウムーピス、オスミウムートリス、オスミウムーピス型遷移金属錯体、多核錯体、またはルテニウムーシス-ヒビリジル錯体、またはフタロシアニンやボルフィリン、多環芳香族化合物が望ましい。

【0022】電荷輸送層としては、液体、疑似液体（ゲルなど）、固体の電荷輸送層のいずれもが利用可能である。イオン導電性物質としては、ヨウ化物、臭化物、キノン錯体、TCNQ錯体などを含む電解質溶液、架橋ポリアクリル樹脂導体、架橋ポリアクリロニトリル導体などをマトリックスとして電解質溶液を含浸させた高分子ゲル電解質、高分子アンモニウム塩などの溶融塩電解質が用いられる。また、固体ホールもしくは電子移動材料なども適用でき、各種金属フタロシアニン、ペリレンテトラカルボン酸、ペリレンやコロネンなどの多環芳香族、テトラシアノキノジメタンなどの電荷移動錯体などの結晶性材料、あるいはAlq3、ジアミン、ポリビロール、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレンなどのアモルファス導電性高分子なども適用可能である。なお、電解質溶液を用いた場合、多孔質セラミックスやポリ（弗化ビニリデン）などの有機多孔物質に含浸させることも選択可能である。固体電解質の場合は、n型酸化物半導体電極に含浸させるために、固体電解質のガラス転移温度あるいは融点以上に加熱し、軟化あるいは溶融した固体電解質とn型酸化物半導体電極を接触させ、必要に応じて加圧することで良好な接合を実現することができる。

【0023】対向電極としては、白金や金、銀などの貴金属材料のほか銅やアルミニウムなどの金属材料、さらには先述のITOなどの透明導電性材料が選択可能である。長年の使用でも特性が劣化しない安定性の面を考慮すると貴金属材料がより望ましい。

【0024】上記のような材料を使用して本発明の光電変換素子を作製する場合は、例えば次のような方法で行う。

【0025】まず、ガラス基板上にフッ素をドープした酸化スズなどの透明導電膜を形成し、その上に焼結途中の粒成長を考慮して平均粒径が5~50nmの範囲よりやや小さい酸化チタンなどのn型酸化物半導体微粒子からなるペーストをスキージ印刷法などで所望の厚さ塗布する。このペーストを乾燥後、必要に応じて雰囲気を調整しながら500°C程度の温度で所定の時間熱処理を行う。この工程1回で所望の厚さのn型酸化物半導体電極が形成できない場合は、この工程を複数回行うことで所望の厚さの電極を形成する。次に平均粒径がやはり焼結中の粒成長を考慮して50~200nmよりやや小さい酸化チタン

などのn型酸化物半導体微粒子からなるペーストを、先ほどの5~50nmの粒子からなる層の上にやはりスキージ印刷法などで塗り重ね、乾燥後熱処理を行う。この結果、透明導電膜層上に平均粒径が5~50nmの層を下に、50~200nmの層が上になったn型酸化物半導体電極が形成される。

【0026】引き続きこのn型酸化物半導体電極を形成したガラス基板を増感色素を溶解したアルコール溶液中に浸漬して放置し、n型酸化物半導体電極上に増感色素を吸着させる。その後基板を引き上げ乾燥させた後、対向電極である白金などが形成された基板などと必要に応じてスペーサーとなる粒子を介して間隔を制御しながら対向して配置し、電解液を注入するための口を残して周囲をエポキシ樹脂などで封止する。次に電荷輸送材料である電解液を2枚の基板の間に充填して完全に封止し、光電変換素子を作製する。

【0027】さらに、上記で述べたような手法で作製された光電変換素子は、両側の基板において透明導電膜を用いた場合、光透過性のある光電変換素子となる。これは従来のSi系光電変換素子においては容易に作製することが困難であったもので、本発明の光電変換素子では比較的容易に作製することができる特徴がある。その結果、現在広く利用されている携帯電子機器の液晶部の上に設置することで、液晶部の視認性をそれほど落とすことなく発電し、携帯機器の駆動電源の一部として使用することが可能である。

【0028】

【実施例】次に、具体的ではあるが限定的ではない実施例を説明することによって本発明をより深く理解することができる。実施例は本発明の内容を理解するのを容易にするために記述するもので、なんら本発明の範囲を制約するものではない。

【0029】（実施例1）厚さ0.3mm、面積70cm²の硼珪酸ガラス基板上にCVD法を用いて厚さ0.5μmのフッ素をドープした酸化スズ（SnO₂）透明導電膜を作製した。次にこの透明導電膜上に、ソルゲル法から作製した平均粒径が13nmの酸化チタンペーストをスキージ印刷法により塗布した。ペーストを室温で乾燥後、ガラス基板を450°Cで30分熱処理を行い酸化チタンを焼結させた。焼結後の厚さを確認したところおよそ2.5μmであった。次に、平均粒径が60nmの酸化チタンペーストを先ほど形成した酸化チタン層の上にさらにスキージ印刷法により塗布し、500°Cで1時間熱処理を行った。断面をSEMにより観察したところ粒径が大きな層の厚さはおよそ0.5μmであった。

【0030】この酸化チタン電極層が形成されたガラス基板を、図3に示す錯体色素を濃度0.8×10⁻⁴mol/lでエタノールに溶解した溶液中に浸漬し8時間放置して酸化チタン電極表面に錯体色素を吸着させた。錯体色素が吸着後に溶液から基板を引き上げ乾燥した。色素吸着量

を透過率から計算したところおよそ $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ であった。

【0031】対向電極としてやはりCVD法により $0.5 \mu\text{m}$ のフッ素ドープ酸化スズ薄膜を前述の厚さ 0.3mm のガラス基板上作製したものを、前述の酸化チタン電極を形成したガラス基板にガラス製の直径 $23\mu\text{m}$ のスペーサーを介して対向して配置し、周囲を電解液注入孔を一部残してエポキシ樹脂により封止した。引き続き、注入孔からよう化テトラプロビルアンモニウム 0.5M 、よう化カリウム 0.02M 、ヨウ素 0.03M のアセトニトリル/炭酸エチレン混合溶媒電解質溶液を注入した。注入後、エポキシ樹脂を封孔して光電変換素子を作製した。

【0032】この光電変換素子に疑似太陽光を照射強度 100mW/cm^2 で照射してそのエネルギー変換効率を測定したところおよそ 2.5% であった。この光電変換素子を図4(a)に示すように試作の携帯型PDA端末の液晶(面積およそ 70cm^2)表面に配置し、端末の電源として使用できるよう回路を接続し日中屋外にて使用を続けたところ、この光電変換素子を設置しなかった端末に比べておよそ3割使用時間を延長することができ、小電力携帯端末の発電用電源として有用であることが判明した。ここで、41は操作スイッチ、42は光増感型太陽電池の光入力窓、43スピーカー等の情報出力部分である。図4(b)は光増感型太陽電池の断面図、図4(c)はその重要な拡大図である。

【0033】以上の様に実施例1は、透明導電体層および前記透明導電体層上に形成されたn型酸化物半導体電極、ならびにn型酸化物半導体電極上に吸着された色素、色素と接する電荷輸送層、電荷輸送層と接する対向電極からなる光電変換素子において、製造プロセスを精密に制御し上記n型酸化物半導体微粒子の平均粒径が、その層内部において透明導電体層側に比べて電荷輸送層側の方が大きい構造を形成することで、従来に比べて光吸収特性とイオンの拡散性を改良でき、光電変換効率を高めるに成功した。また、光照射強度に対する出力特性も改良することができるため、結果として低コストで高信頼性をもつ光電変換素子を提供することが可能である。

【0034】(実施例2) 厚さ 1.1mm 、面積 10cm^2 の硼珪酸ガラス基板上に拡散防止層として SiO_2 層を作製し、さらにその上にCVD法を用いて厚さ $0.6\mu\text{m}$ のフッ素をドープした酸化スズ(SnO_2)透明導電膜を作製した。次にこの透明導電膜上に、ゾルゲル法から作製した平均粒径が 22nm の酸化チタンペーストをスキージ印刷法により塗布した。ペーストを室温で乾燥後、ガラス基板を 450°C で30分熱処理を行い酸化チタンを焼結させた。焼結後の酸化チタン層の厚さを確認したところおよそ $3\mu\text{m}$ であった。この酸化チタンペースト塗布から焼成までの工程を複数回行い、厚さ $10\mu\text{m}$ で平均粒径が 25nm の酸化チタン層を作製した。引き続き、平均粒径が 150nm の酸

化チタンペーストを先ほど形成した酸化チタン層の上にさらにスキージ印刷法により塗布し、 500°C で1時間熱処理を行った。断面をSEMにより観察したところ粒径が大きな(平均粒径 165nm)層の厚さはおよそ $1.8\mu\text{m}$ であった。

【0035】この酸化チタン電極層が形成されたガラス基板を、図3に示す錯体色素を濃度 $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ でエタノールに溶解した溶液中に浸漬し8時間放置して酸化チタン電極表面に錯体色素を吸着させた。錯体色素が吸着後に溶液から基板を引き上げ乾燥した。色素吸着量を透過率から計算したところおよそ $4.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ であった。

【0036】対向電極として白金電極を形成した厚さ 1.1mm のガラス基板上作製したものを、前述の酸化チタン電極を形成したガラス基板にガラス製の直径 $23\mu\text{m}$ のスペーサーを介して対向して配置し、周囲を電解液注入孔を一部残してエポキシ樹脂により封止した。

【0037】引き続き、注入孔からよう化テトラプロビルアンモニウム 0.5M 、よう化カリウム 0.02M 、ヨウ素 0.03M のアセトニトリル/炭酸エチレン混合溶媒電解質溶液を注入した。注入後、エポキシ樹脂を封孔して光電変換素子を作製した。

【0038】この光電変換素子に疑似太陽光を 100mW/cm^2 の強度までの種々の照射強度で照射し、出力を評価した結果を図5に示す。 80mW/cm^2 まではほぼ照射強度が強くなるとともに出力が向上することが判明した。

【0039】(比較例)酸化チタン層をすべて粒径が 22nm の酸化チタン微粒子からなるペーストで作製した以外はすべて実施例2と同様の方法で作製した光電変換素子に実施例2と同様の方法で出力の照射強度依存性を調べた結果を図5に示した。実施例2の光電変換素子と比較すると、同じ光照射強度においても出力が低く、また照射強度 50mW/cm^2 程度で出力が頭打ちになる傾向が認められた。

【0040】

【発明の効果】本発明は、上記構成によって、錯体色素でより多くの光吸収をさせるとともに電荷輸送層中の電荷担体の拡散を容易にし、結果としてエネルギー変換効率を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に関わる光電変換素子の断面図である。

【図2】 本発明に関わる光電変換素子内部に形成されたn型酸化物半導体電極の構造模式図

【図3】 本発明の実施例1、2で用いた増感色素の構造

【図4】 本発明の光電変換素子を使用して作製した携帯機器とその内部構造の模式図

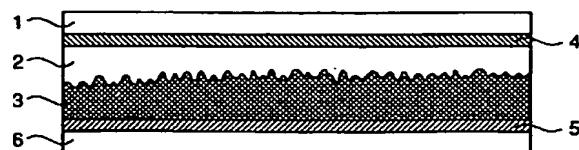
【図5】 本発明の実施例2と比較例の光電変換素子の出力の照射光強度依存性の比較図

【符号の説明】

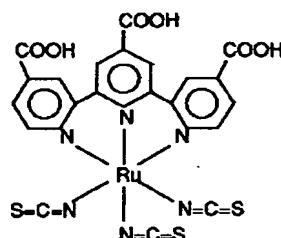
1. 透光性基板(基板1)
2. n型酸化物半導体電極(表面に増感色素吸着)
3. 電解質

- * 4. 透明導電膜
- 5. 対向電極
- 6. 対向基板
- *

【図1】



【図3】



(a)

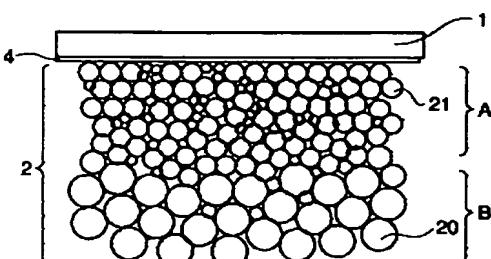
(b)

(c)

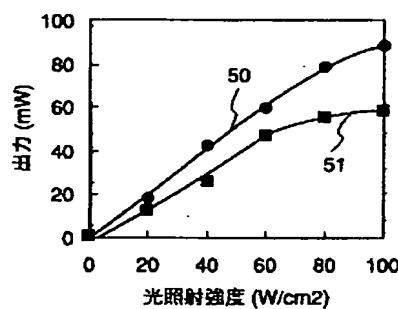
【図4】



【図2】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 米津 麻紀

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 早瀬 修二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) SF051 AA14 FA10

SH032 AA06 AS16 EE16 HH04